

УДК 622.276.6

Дмитренко В.І., Зезекало І.Г., Світлицький В.М., Іванків О.О.

МОЖЛИВІСТЬ ВИКОРИСТАННЯ ПРИРОДНИХ ПЛАСТОВИХ РОЗСОЛІВ ЯК ІНГІБІТОРІВ ГІДРАТОУТВОРЕННЯ

В наш час як інгібітори гідратуутворення в системі видобування і підготовки природного газу використовуються органічні і неорганічні інгібітори [1, 2].

Одним з кращих інгібіторів гідратуутворення вважається метанол [3, 4], однак він токсичний, вибухонебезпечний і досить дорогий, що суттєво збільшує собівартість газу. Технологічні процеси осушки газу із застосуванням таких сорбентів як гліколи і силікагелі складні, а також порівняно дорогі в експлуатації [5]. У зв'язку з цим на сьогоднішній день спостерігається тенденція повернення до використання як інгібіторів гідратуутворення розчинів електролітів [1, 2, 6].

За період експлуатації газових родовищ накопичено певний досвід використання електролітів для попередження гідратуутворення [7, 8]. Фактично серед інгібіторів-електролітів з урахуванням їх інгібуючих властивостей та ціни конкурентноспроможними можуть бути лише розчини MgCl_2 , CaCl_2 , NaCl (рис. 1).

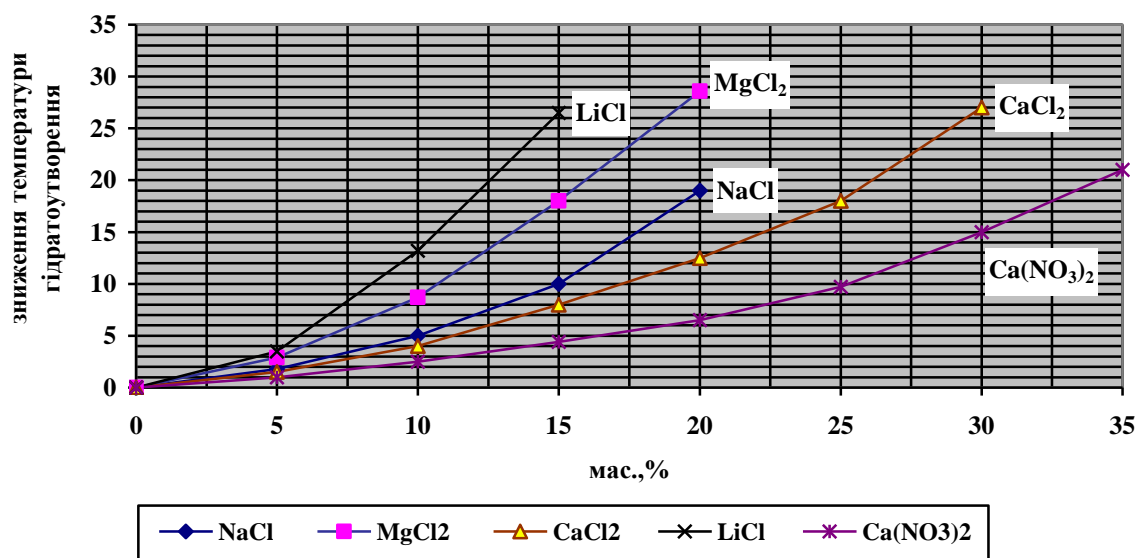


Рисунок 1 – Зниження температури гідратуутворення різними інгібіторами в залежності від концентрації

Основними недоліками сольових інгібіторів є відносно висока корозійна активність, можливість відкладення солей.

В природі представлені електроліти входять до складу природного мінералу бішофіту та пластових вод нафтогазоконденсатних родовищ. Такі розсоли містять суміш мінеральних солей і є інгібіторами гідратуутворення [4, 8].

У зв'язку з цим актуальним є вивчення можливостей використання пластових вод в боротьбі з гідратами в системі видобування і підготовки природного газу до транспортування. З метою визначення можливості використання високомінералізованих вод для боротьби з гідратуутворенням на Західно-Радченківському газоконденсатному ро-

довищі в системі підготовки газу застосовували пластову воду свердловини 202-біс. Кількісний склад розчинених в ній речовин наведений в таблиці 1.

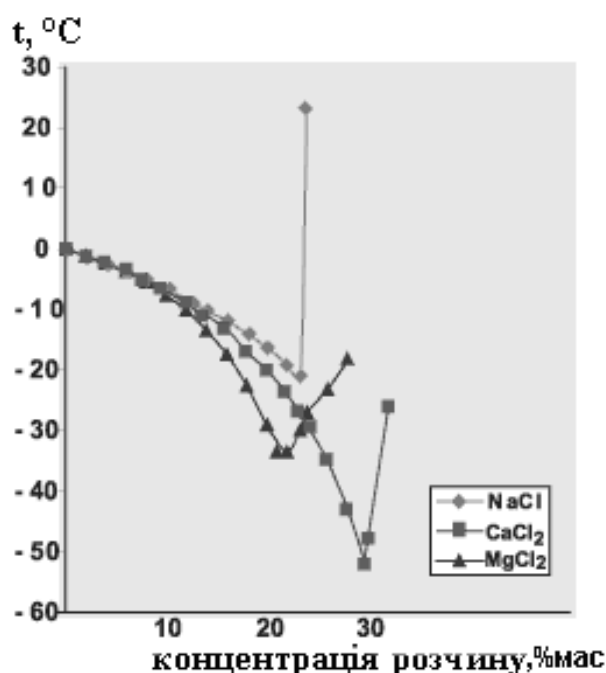


Рисунок 2 – Температура замерзання хлоридів кальцію, магнію і натрію в залежності від концентрації

Таблиця 1 - Склад основних солей розчинених в пластовій воді скв. 202-біс Західно-Радченківського газоконденсатного родовища

Компоненти мінералізації	мг/л	аніони	мг/л
катіони		Cl^-	159570
		I	19,35
$Na^+ + K^+$	85883,70967	Br^-	111,5
Ca^{2+}	14028	B^{3-}	1,61
Mg^{2+}	912	$\hat{N} \hat{I}^-_3$	536,8
Fe^{2+}	139,6	$\hat{N} \hat{I}^{2-}_3$	0
Fe^{3+}	7,444	SO_4^{2-}	13,168
Густина	1,178 г/см ³		
Загальна мінералізація	22,165 %		

Виходячи зі складу пластової води, можна зробити припущення, що зниження температури гідратуутворення повинно бути більшим, ніж у розчину NaCl з відповідною концентрацією, у зв'язку з наявністю хлоридів і йодидів кальцію і магнію, антигідратні властивості яких вищі; температура замерзання – нижча.

Відсутність даних щодо прогнозування інгібуючих властивостей розчинів на основі його складових, потребували детального вивчення цього питання.

Рівноважна температура гідратуутворення для природного газу із св. 202-біс Західно-Радченківського газоконденсатного родовища (таблиця 2), який має густину $0,72 \text{ кг/м}^3$, була розрахована за формулою Макогона-Схаляхо:

$$\lg P = \beta + \alpha(t_{\bar{A}} + kt_{\bar{A}}^2), \quad (1)$$

де P – тиск, бар; $t_{\bar{A}}$ – температура гідратуутворення, $^{\circ}\text{C}$; $k = 0,03$; $\alpha = 0,0497$; $\beta = \lg p_{\bar{m}}^0$.

Таблиця 2 – Склад газу Західно-Радченківського газоконденсатного родовища

Компоненти природного газу	%
Метан	82,3
Етан	5,28
Пропан	2,49
ізо-Бутан	0,42
н-Бутан	0,22
Пентан+вище	0,81
N_2	4,36
CO_2	4,04

За методом Dickens і Quinby-Hunt (рівняння 2) розрахована температура гідратуутворення в присутності пластової води.

$$\frac{1}{T_w} - \frac{1}{T_s} = \frac{6008n}{\Delta H} \left[\frac{1}{273,15} - \frac{1}{T_{fs}} \right], \quad (2)$$

де T_w – температура гідратуутворення без вводу інгібітору; T_s – температура гідратуутворення в присутності інгібітору; ΔH – теплота дисоціації гідрату; T_{fs} – температура замерзання сольового розчину; n – гідратне число.

Температура замерзання сольового розчину розрахована за формулою Ранкіна:

$$T = \frac{10^7}{36608 - 3279 \lg a_0 - 74302(\lg a_0)^2 - 607310(\lg a_0)^3}. \quad (3)$$

Активність води для електролітів розрахована з моделі Enlezos Bishnoi (1988) (рівняння 4).

$$\ln a_w = -\frac{18vm}{1000} \left[1 + z_+ z_- \theta_1 + m\theta_2 + m^2\beta_2 \right], \quad (4)$$

де m – молярність електроліту в розчині, v – стехіометрична кількість іонів в одному молі солі; z – заряд кожного іону солі; $\beta_0, \beta_1, \beta_2$ – розраховані параметри моделі Pitzer.

$$\theta_1 = -\frac{A_\phi I^{0,5}}{I + 121^{0,5}}, \quad (5)$$

A_ϕ – коефіцієнт Debye-Huckel; I – іонна сила розчину.

$$\theta_2 = \beta_0 + \beta_1 \exp(-2 \cdot I^{0,5}). \quad (6)$$

Активність води для суміші електролітів розрахована з використанням методу Patwardhan і Kumar (рівняння 7).

$$\ln a_w = \sum \left(\frac{m_k}{m_0} \right) \ln a_{w,k}^0. \quad (7)$$

Експериментально ефективність пластових вод з попередження гідратуутворення визначена на установці комплексної підготовки газу (УКПГ) Західно-Радченківського родовища, де підготовка газу здійснюється методом низькотемпературної сепарації (НТС).

Флюїд зі свердловини поступає на I ступінь сепарації, де очищується від механічних часток та основної частини рідкої фракції, потім на II ступінь – де з нього додатково відбивається вся рідка фаза.

Інгібітор гідратуутворення подається в потік газу на усті свердловини та після I ступені сепарації, де, за рахунок різкого зниження тиску, відбуваються основні процеси гідратуутворення. Пройшовши дві ступені сепарації, очищений газ направляється в магістральний газопровід.

Результати розрахунків за відомими формулами процесу гідратуутворення та фактичні дані наведено в таблиці 3.

Таблиця 3 – Умови гідратуутворення

Тиск в сепараторі P_c , МПа	Температура гідратуутворення без інгібітора, °С		Температура гідратуутворення з інгібітором, °С	
	в сепараторі	розрахункова	в сепараторі	розрахункова
I ступ. – 12	+21	+21	-10	-12
II ступ. – 3	+12	+11	-20	-22,8

Результати промислових досліджень на Західно-Радченківському газоконденсатному родовищі показали, що при використанні як інгібітора гідратуутворення високо-мінералізованих пластових вод, рівноважна температура гідратуутворення знижується на достатню величину, забезпечуючи безгідратний режим роботи. Крім того, витрати на підготування газу до транспорту значно зменшилися.

Схожі можливості зниження витрат у боротьбі з гідратами є в багатьох районах, де присутні високомінералізовані пластові води хлор-кальцієвого типу. Для їх застосування необхідно визначити: температуру замерзання води; склад розчинених речовин;

можливість випадання осаду за умови охолодження; рівноважні умови гідратуутворення у присутності пластових вод. Цих даних цілком достатньо для розробки технології боротьби з гідратами із застосуванням пластових вод.

Література

1. Vinh Quang Vu, Pierre Duchet Suchaux, Walter Fürst Use of a predictive electrolyte equation of state for the calculation of the gas hydrate formation temperature in the case of systems with methanol and salts // Fluid Phase Equilibria 30 March 2002, Pages 361–370.
2. Rahim Masoudi, Bahman Tohidi Estimating the hydrate stability zone in the presence of salts and/or organic inhibitors using water partial pressure // Journal of Petroleum Science and Engineering 46 (2005) 23–36.
3. Макогон Ю.Ф. Газовые гидраты, предупреждение их образования и использование. – М.: Недра, 1985. – 232с.
4. Истомин В.А. Предупреждение и ликвидация газовых гидратов в системах сбора и промысловой обработки газа и нефти. – М., 1990, 214 с.
5. Бухгалтер Э.Б., Солдаткина Н.А., Зуйкова Г.А. Анализ использования основных реагентов. – Газовая промышленность. – 1983. – № 6. – С. 10–11.
6. Jafar Javanmardi and Mahmood Moshfeghian A new approach for prediction of gas hydrate formation conditions in aqueous electrolyte solutions // Fluid Phase Equilibria Volume 168, Issue 2, 29 February 2000, Pages 135–148.
7. Васильченко В.П., Шагайденко В.И. Растворы электролитов как антигидратные ингибиторы. – Х.: Вища школа, 1973. – 36с.
8. Мирзаев М.Ш., Козлов С.В., Комаровских А.А. Использование пластовой воды в качестве ингибитора гидратообразования. // Нефтепромысловое дело и транспорт нефти. – М.:ВНИИОЭНГ, 1985. – № 8. – С. 10–12.

УДК 622.276.6

Дмитренко В.И., Зезекало И.Г., Светлицкий В.М., Иванкив А.А.

ВОЗМОЖНОСТЬ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПРИРОДНЫХ ПЛАСТОВЫХ РАССОЛОВ КАК ИНГИБИТОРОВ ГИДРАТООБРАЗОВАНИЯ

В работе раскрыта возможность использования природных пластовых рассолов как ингибиторов гидратообразования в системе добычи и подготовки природного газа.